

509,425

10/509425

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

Rsc'd PCT/PTO 24 SEP 2004

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003年10月2日 (02.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/080903 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C30B 29/28, C09K 11/80, 11/78  
 (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03665  
 (22) 国際出願日: 2003年3月25日 (25.03.2003)  
 (25) 国際出願の言語: 日本語  
 (26) 国際公開の言語: 日本語  
 (30) 優先権データ:  
   特願2002-86649 2002年3月26日 (26.03.2002) JP  
 (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY

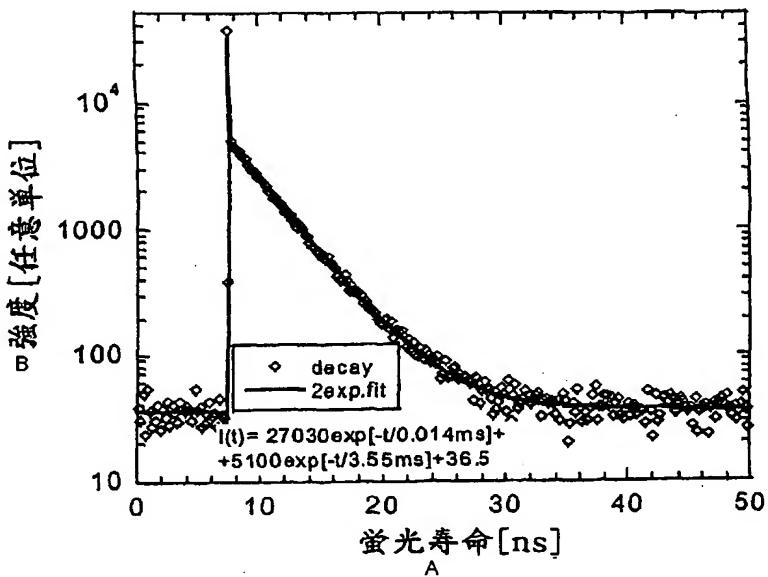
(72) 発明者; および  
 (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 福田承生 (FUKUDA,Tsuguo) [JP/JP]; 〒981-8007 宮城県仙台市泉区虹の丘2-6-7 Miyagi (JP). 吉川彰 (YOSHIKAWA,Akira) [JP/JP]; 〒982-0826 宮城県仙台市太白区三神峯1-3-2-203 Miyagi (JP). 津崎卓司 (TSUZAKI,Takashi) [JP/JP]; 〒182-0035 東京都調布市上石原1-48-13 コーポ円佳101 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 西義之 (NISHI,Yoshiyuki); 〒235-0036 神奈川県横浜市磯子区中原4-26-32-211 西特許事務所 Kanagawa (JP).

[統葉有]

(54) Title: LUMINOUS MATERIAL FOR SCINTILLATOR COMPRISING SINGLE CRYSTAL OF Yb MIXED CRYSTAL OXIDE

(54) 発明の名称: Yb混晶酸化物単結晶からなるシンチレータ用発光材料



A...FLUORESCENCE [ns]  
 B...STRENGTH [ARBITRARY UNIT]

WO 03/080903 A1

(57) Abstract: A luminescent material for a scintillator which comprises a Yb mixed crystal oxide single crystal which is represented by  $R_3Al_5O_{12}$ ,  $R_3Ga_5O_{12}$ ,  $Li_6R(BO_3)_3$ ,  $Li_3R_2Ga_3O_{12}$  or  $Gd_3R_2Ga_3O_{12}$ , wherein R represents a mixture of Yb with any of Y, Gd and Lu, and contains Yb as an element capable of forming an optically active state called CTS together with a neighboring negative ion (oxygen ion). The Yb mixed crystal oxide single crystal has a garnet single crystal or a borate single crystal as a base crystal. A garnet or a borate containing Yb as a mixed crystal component is capable of enhancing brightness, exhibits a short extinction time at room temperature and emits a fluorescence having a wave length in the range of the sensitivity of a semiconductor photo diode, and thus is a single crystal being effective as a high accuracy scintillator.

[統葉有]



(81) 指定国(国内): US.

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

本発明は、ガーネット単結晶またはボレート単結晶を母結晶とするY<sub>b</sub>混晶酸化物単結晶からなるシンチレータ用発光材料に関する。

本発明は、R<sub>3</sub>A<sub>1.6</sub>O<sub>12</sub>、R<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>、Li<sub>6</sub>R(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Li<sub>3</sub>R<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>またはGd<sub>3</sub>R<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>の組成(Rは、Y<sub>b</sub>とY、Gd、Luのいずれかとの混合物)で表され、近接の陰イオン(酸素イオン)とCTSと呼ばれる光学的に活性な状態を形成する元素としてY<sub>b</sub>を含有するY<sub>b</sub>混晶酸化物単結晶からなるシンチレータ用発光材料である。

Y<sub>b</sub>を混晶成分としたガーネットあるいはボレートは、輝度を高められること、室温での消光時間が短いこと、半導体フォトダイオードの感度範囲の波長であること、から高精度シンチレータとして有効な単結晶である。

## 明細書

## 1 Yb 混晶酸化物単結晶からなるシンチレータ用発光材料

## 技術分野

本発明は、ガーネット単結晶またはボレート単結晶を母結晶とするYb混晶酸化物単結晶からなるシンチレータ用発光材料に関する。

## 背景技術

これまで、シンチレータ用発光材料として使用されているものは、Ce:GSO<sub>4</sub>(Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>)、Ce:LSO(Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>)、Ce:YAP(YAlO<sub>3</sub>)、に代表されるように、Ceの5d-4f遷移を用いたものである。

特許文献には、Crによって賦活化されるGd·Gaガーネット、Gd·Sc·Gaガーネット、Gd·Sc·Alガーネット、ならびにCeまたはNdによって賦活化されるY·Alガーネット（特開平4-289483号公報）、Tb含有ガーネット（特開平7-149599号公報、特開平10-1396号公報）が開示されている。

15

## 発明の開示

シンチレータ用発光材料としては、解決されなければならない主な課題として下記のような特性が挙げられる。

## [濃度消光]

20 シンチレータ用発光材料として使用されているCe:GSO、Ce:LSOは、

1 発光元素である Ce が多量に含まれる方が発光量は増えるが、Ce の 5d-4f 遷移を用いたものは 1 a t % を超えるとコンセントレーション クエンチング（濃度消光）が顕著となり、シンチレータ効果を示さなくなってしまう。

[偏析]

5 更に、Ce は希土類イオンの中でも La に次いでイオン半径が大きく、母結晶における代表的な希土類イオン(Y, Gd, Lu)と比して大きすぎるため、偏析係数が極めて小さくなってしまう。その結果、Ce の濃度が単結晶の作製方向に従って変動する。このために物性値が変化してしまうことも高精度化 P E T (ポジトロン断層技術) 等に使用する際に大きな問題となっている。

10 [発光波長]

また、発光波長が 370 nm と短波長であるため、検出器として光電子増倍管を用いる必要があり、光電子増倍管より 30 ~ 40 倍も分解能が高い半導体フォトダイオードが使えないという技術的限界がある。

本発明者らは、Yb を混晶成分としたガーネットあるいはボレートでは、Yb  
15 (イッテルビウム) と O (酸素) 間の電荷移動状態 (CTS) から遷移によるシンチレータ光が発生でき、濃度消光も Yb 濃度 40 a t % 以下では顕著でないために輝度を高められること、室温での消光時間が短いこと、半導体フォトダイオードの感度範囲の波長であること、から高精度シンチレータとして有効な単結晶であることを見出した。

20 すなわち、本発明は、 $R_3Al_5O_{12}$ 、 $R_3Ga_5O_{12}$ 、または  $Li_6R(BO_3)_3$  の組成 (R は、Yb と Y, Gd, Lu のいずれかとの混合物) で表され、近接の陰イオン (酸素イオン) と CTS と呼ばれる光学的に活性な状態を形成する元素として

1 Y<sub>b</sub>を含有するY<sub>b</sub>混晶酸化物単結晶からなるシンチレータ用発光材料である。

また、本発明は、La<sub>3</sub>R<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>またはGd<sub>3</sub>R<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>で表され、近接の陰イオン（酸素イオン）とCTSと呼ばれる光学的に活性な状態を形成する元素としてY<sub>b</sub>を含有するY<sub>b</sub>混晶酸化物単結晶からなるシンチレータ用発光材料である。

5

また、本発明は、前記RにおけるY、Gd、LuのいずれかとY<sub>b</sub>とのモル比が下記の式で示す条件を満たすことを特徴とする上記の発光材料である。

1. 0.4x + 1.02y ≤ 1.03, x + y = 1, 0 < x < 1, 0 < y < 1 (ただし、x : Y<sub>b</sub>のモル比、y : Y、Gd, Luのいずれかのモル比)

10 上記の発光材料は、具体的には、下記のものである。

(Y, Y<sub>b</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>、(Gd, Y<sub>b</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>、または(Lu, Y<sub>b</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>の群からなる化合物から選択されるアルミニウムガーネット単結晶。

(Y, Y<sub>b</sub>)<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>、(Gd, Y<sub>b</sub>)<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>、(Lu, Y<sub>b</sub>)<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>の群からなる化合物から選択されるガリウムガーネット単結晶。

15 Li<sub>6</sub>(Y, Y<sub>b</sub>)(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Li<sub>6</sub>(Gd, Y<sub>b</sub>)(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、またはLi<sub>6</sub>(Lu, Y<sub>b</sub>)(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>の群からなる化合物から選択されるボレート単結晶。

La<sub>3</sub>(Y, Y<sub>b</sub>)<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>、La<sub>3</sub>(Gd, Y<sub>b</sub>)<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>、La<sub>3</sub>(Lu, Y<sub>b</sub>)<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>の群からなる化合物から選択されるガリウムガーネット単結晶。GD<sub>3</sub>(Y, Y<sub>b</sub>)<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>、Gd<sub>3</sub>(Gd, Y<sub>b</sub>)<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>、Gd<sub>3</sub>(Lu, Y<sub>b</sub>)<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>の群からなる化合物から選択されるガリウムガーネット単結晶。

20

図面の簡単な説明

1 第1図は、組成式： $\{C_3\}[a_2](d_3)O_{12}$ で表される化合物における酸素の陽イ  
オノンへの配位を示す模式図である。第2図は、実施例3の $(Lu_{2.55}Yb_{0.45})Al_5$   
 $O_{12}$  ( $Yb = 15\text{ at\%}$ )の単結晶の透明性を示すための図面代用光学写真である。  
5 第3図は、実施例3の $(Lu_{2.55}Yb_{0.45})Al_5O_{12}$  ( $Yb = 15\text{ at\%}$ )の単結晶の  
X線励起に対する発光スペクトルを示すグラフである。第4図は、実施例3の $(Lu_{2.55}Yb_{0.45})Al_5O_{12}$  ( $Yb = 15\text{ at\%}$ )の単結晶の蛍光寿命を示すグラフであ  
る。第5図は、実施例9の $Li_6(Y_{1-x}Yb_x)(BO_3)_3$  ( $Yb = 15\text{ at\%}$ )の単結  
晶の透明性を示すための図面代用光学写真である。第6図は、実施例9の $Li_6$   
10 ( $Y_{1-x}Yb_x)(BO_3)_3$  ( $Yb = 15\text{ at\%}$ )の単結晶のX線励起に対する発光スペク  
トルを示すグラフである。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明の発光材料の $(Y, Yb)_3Al_5O_{12}$ 、 $(Gd, YB)_3Al_5O_{12}$ 、 $(Lu, Yb)$   
 $_3Al_5O_{12}$ 、 $(Y, Yb)_3Ga_5O_{12}$ 、 $(Gd, Yb)_3Ga_5O_{12}$ 、 $(Lu, Yb)_3Ga_5O_{12}$ 、  
15  $La_3(Gd, Yb)_2Ga_3O_{12}$ 、 $La_3(Gd, Yb)_2Ga_3O_{12}$ 、 $La_3(Lu, Yb)_2Ga_2O_{12}$ 、  
 $Gd_3(Y, Yb)_2Ga_3O_{12}$ 、 $Gd_3(Gd, Yb)_2Ga_3O_{12}$ 、 $Gd_3(Lu, Yb)_2Ga_2O_{12}$ 、  
 $Li_6(Y, Yb)(BO_3)_3$ 、 $Li_6(Gd, Yb)(BO_3)_3$ 、または $Li_6$   
20  $(Lu, Yb)(BO_3)_3$ の群からなる化合物は、13族元素であるAl、Ga、ま  
たはBの酸化物であるガーネット単結晶またはボレート単結晶を母結晶とする。

これらの化合物は、近接の陰イオン（酸素イオン）とCTSと呼ばれる光学的  
に活性な状態を形成する元素としてYbを含有している。

「従来の技術」の欄に記載した特許文献に開示されるシンチレータ用発光材料

1 の添加物であるCe、Nd、Pr、Crもしくはレーザー発光に用いられる添加物としてのYbでは、その核内で励起状態を形成する。

5 しかしながら、本発明の発光材料におけるYbのCTS（チャージトランスペアーステート）からの発光の場合は、Ybの核内ではなく、YbとOの相互作用により形成されるCTSが励起状態であり、この状態からの発光となる。

第1図には、組成式： $\{C_3\}[a_2](d_3)O_{12}$ で表される化合物における酸素の陽イオンへの配位の模式図を示す。 $R_3A_{15}O_{12}$ 、 $R_3Ga_5O_{12}$ ではYbは12面体サイト（Dodecahedral-site）に入るが、 $La_3R_2Ga_3O_{12}$ または $Gd_3R_2Ga_3O_{12}$ ではYbは8面体サイト（Octahedral-site）に入り、12面体サイトにはLaおよびGdが入る。

通常、希土類のサイトには最大で1ではなく、1.03程度まで入るので、前記RにおけるY、Gd、LuのいずれかとYbとのモル比は下記の式で示す条件を満たすようにする。発光効率は、 $0.10 < x < 0.20$ のときが最も高い。  
1.04x + 1.02y ≤ 1.03、 $x + y = 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ （ただし、x：Ybのモル比、y：Y、Gd、Luのいずれかのモル比）

本発明の発光材料は下記のような単結晶製造法により製造できる。

#### [ $R_3A_{15}O_{12}$ ガーネット]

出発原料としては、純度5N(99.999%)の酸化イットリウム( $Y_2O_3$ )、酸化ガドリニウム( $Gd_2O_3$ )、酸化イッテルビウム( $Yb_2O_3$ )、酸化ルテチウム( $Lu_2O_3$ )、酸化アルミニウム( $a-Al_2O_3$ )を用いる。これらの出発原料を目的組成となるように秤量、混合した後、成型、焼成して発光材料の原料とする。

単結晶成長は、高周波誘導加熱によるモディファイドマイクロ引下げ装置を用

1 いて行う。マイクロ引下げ装置は、坩堝と、坩堝底部に設けた細孔から流出する  
融液に接触させる種を保持する種保持具と、種保持具を下方に移動させる移動機  
構と、該移動機構の移動速度制御装置と、坩堝を加熱する誘導加熱手段とを具備  
した一方向凝固成長装置である。

5 該坩堝はイリジウム金属またはイリジウム合金坩堝であり、坩堝底部外周にイ  
リジウム金属またはイリジウム合金からなる発熱体であるアフター ヒータを配置  
する。坩堝及びアフター ヒータは、誘導加熱手段の出力調整により発熱量の調整  
を可能とすることによって坩堝底部に設けた細孔から引き出される融液の固液境  
界相の加熱温度の制御を可能としている。

10 この装置において、細孔を複数個設け、該細孔の径を実効偏析係数 $K_{eff}$ が約  
1になり、且つ、融液が垂れ落ちない大きさ（酸化物共晶体の場合、 $400 \mu m$   
 $\phi$ 以下、好ましくは $200 \mu m \phi \sim 300 \mu m \phi$ ）とし、かつ流下した融液が種  
結晶に接触する前に合流するように複数の細孔を配置する。

この装置を用いて、上述の方法にて準備した成型、焼成済みの発光材料の原料  
15 を坩堝に入れ、炉内の雰囲気制御のため、真空排気した後、高純度 Ar ガス (99.  
99%) を炉内に導入することにより、炉内を不活性ガス雰囲気とし、高周波誘導加  
熱コイルに高周波電力を徐々に印加することにより坩堝を加熱して、坩堝内の原  
料を完全に融解する。融液の組成の均一性を図るため、高周波出力を約 2 時間保  
持することが望ましい。

20 続いて、次のような手順で結晶を成長させる。

種結晶（〈111〉 方位に切り出した YAG の単結晶）を所定の速度で徐々に上昇さ  
せて、その先端を坩堝下端の細孔（流下した融液が種結晶に接触する前に合流す

1 るように複数の細孔を配置されている)に接触させて充分になじませたら、融液  
温度を調整しながら引下げ軸を下降させることで結晶を成長させる。準備した材  
料が全て結晶化し、融液が無くなった時点で結晶成長終了となる。当該結晶はア  
フターヒーター内に保持されたまま室温まで徐々に冷却される。

5  $R_3Ga_5O_{12}$ 、 $La_3R_2Ga_3O_{12}$ 、または $Gd_3R_2Ga_3O_{12}$ の単結晶成長の場合  
は以下のようを行う。

出発原料としては、純度 5 N (99. 999%) の酸化ランタン( $La_2O_3$ )、酸化イッ  
トリウム( $Y_2O_3$ )、酸化ガドリニウム( $Gd_2O_3$ )、酸化イットルビウム( $Yb_2O_3$ )、  
酸化ルテチウム( $Lu_2O_3$ )、酸化ガリウム( $b-Ga_2O_3$ )を用いる。これらの出発  
10 原料を目的組成となるように秤量、混合した後、成型、焼成して発光材料の原料  
とする。単結晶成長は、上記と同様に高周波誘導加熱によるモディファイド引下  
げ装置を用いて行う。但し、種結晶は  $\langle 111 \rangle$  方位に切り出した  $Y_3Ga_5O_{12}$  の单  
結晶を用いる。

#### [ $Li_6R(BO_3)_3$ ポレート]

15  $Li_6R(BO_3)_3$  の単結晶成長の場合は以下のようを行う。

出発原料としては、純度 5 N (99. 999%) の酸化ボロン( $B_2O_3$ )、炭酸リチウム  
( $Li_2CO_3$ )、酸化イットリウム( $Y_2O_3$ )、酸化ガドリニウム( $Gd_2O_3$ )、酸化イ  
ットルビウム( $Yb_2O_3$ )、酸化ルテチウム( $Lu_2O_3$ )を用いる。これらの出発原  
料を目的組成となるように秤量、混合した後、成型、焼成して発光材料の原料と  
20 する。

単結晶成長は、上記と同様に高周波誘導加熱によるモディファイド引下げ装置  
を用いて行う。但し、種結晶は  $\langle 010 \rangle$  方位に切り出した  $Li_6Y(BO_3)_3$  の单

1 結晶を用いる。

以下に本発明の発光材料の特性について説明する。

[濃度消光]

5 Yb(イッテルビウム)とO(酸素)間の電荷移動(チャージトランスファー)状態(Charge Transfer Status: CTS)からの発光では、濃度によるクエンチングがCeの5d-4f遷移のもの(1at%を超えると顕著になる)に比してシビアでない(40at%を超えると顕著になる)ため、高濃度での発光元素を用いて高輝度を得るという目的において優れている。

[偏析]

10 Ybは母結晶における代表的な希土類イオン(Y、Gd、Lu)と同程度の大きさであるため、偏析係数は1に近い。その結果、結晶作製の条件を最適化すれば、単結晶の作製方向の組成変動の無い単結晶を作製することは可能である。これも高精度を要求される次世代PET等に使用する際に大きな利点となる。

[発光波長]

15 本発明物質を用いたYbのチャージトランスファー状態からの発光の場合、発光波長が~540nmとCeの5d-4f遷移のもの(~370nm)に比して長波長であるため、ディテクターとして光電子増倍管よりも30~40倍程度の分解能向上が見込まれる半導体フォトダイオードが、その最大感度波長(540nm)付近で使えることになる。

20 すなわち、本発明の材料を半導体フォトダイオードと組み合わせて用いることにより、高精度のシンチレータが現実のものとなり、それを用いたPETにおいて、分解能を0.1mmサイズの病変領域が検知できるレベルに引き上げること

1 も可能となる。

[蛍光寿命(decay time)]

一般的に、チャージ トランスマスター状態からの発光では、蛍光寿命が遅いため、  
P E Tなどの高分解能用のシンチレータ結晶としては不向きとされていたが、Y  
5 b のチャージ トランスマスター状態からの発光においては、室温では温度によるク  
エンチングのために蛍光寿命が短くなる。その分の発光ロスは発光元素の添加量  
を高濃度にできるという点でカバーができる。

[放射線との衝突効率]

該結晶はシンチレータ結晶として、 $\gamma$ 線、X線等の放射線を可視光に変換する  
10 ことを目的としている。 $\gamma$ 線、X線を効率良く吸収するためには密度が高いほど  
良いとされるが、Y b はCeに比べて重い元素であるため、より多くの放射線を  
受け止める目的においても優れている。

(実施例)

実施例 1 ~ 3

15 表1に、実施例 1 ~ 3 (番号 1 ~ 3) のY b 混晶アルミニウムガーネット単結  
晶の作製条件を示す。

1 (表 1)

番号	化合物組成	出発原料	融点, 作製雰囲気, 坩堝材	最適Yb量
1	$\{Y_{3-x}Yb_x\}Al_5O_{12}$ $x=0.15 \text{ (5\%)}$ $0.30 \text{ (10\%)}$ $0.45 \text{ (15\%)}$ $0.60 \text{ (20\%)}$ $0.90 \text{ (30\%)}$	$Y_2O_3$ (4N) $Yb_2O_3$ (4N) $Al_2O_3$ (5N)	$1980^{\circ}\text{C}$ Arflow Ir坩堝	$\{Y_{2.55}Yb_{0.45}\}Al_5O_{12}$ $Yb=15\%$
2	$\{Gd_{3-x}Yb_x\}Al_5O_{12}$ $x=0.15 \text{ (5\%)}$ $0.30 \text{ (10\%)}$ $0.45 \text{ (15\%)}$ $0.60 \text{ (20\%)}$ $0.90 \text{ (30\%)}$	$Gd_2O_3$ (4N) $Yb_2O_3$ (4N) $Al_2O_3$ (5N)	$2000^{\circ}\text{C}$ Arflow Ir坩堝	$\{Gd_{2.55}Yb_{0.45}\}Al_5O_{12}$ $Yb=15\%$
3	$\{Lu_{3-x}Yb_x\}Al_5O_{12}$ $x=0.15 \text{ (5\%)}$ $0.30 \text{ (10\%)}$ $0.45 \text{ (15\%)}$ $0.60 \text{ (20\%)}$ $0.90 \text{ (30\%)}$	$Lu_2O_3$ (4N) $Yb_2O_3$ (4N) $Al_2O_3$ (5N)	$2050^{\circ}\text{C}$ Arflow Ir坩堝	$\{Lu_{2.55}Yb_{0.45}\}Al_5O_{12}$ $Yb=15\%$

15 第2図に、実施例3の $\{Lu_{2.55}Yb_{0.45}\}Al_5O_{12}$  ( $Yb=15\text{ at\%}$ ) の単結晶の写真を示す。第3図に、そのX線励起に対する発光スペクトルを示す。第4図に、その蛍光寿命を示す。第3図の発光スペクトルにより、特に、右側のピークが半導体光ダイオードの最高感度波長域 (530 nm) に近いことが示されている。これにより、従来用いられているフォトマルチプライア (光電子増倍管) の30~40倍程度の感度を有する半導体光ダイオードをディテクターとして用いることができる事が示されている。この感度の飛躍的向上はPETにおける分解能の向上に寄与する。

## 1 実施例 4 ~ 8

表 2 に、実施例 4 ~ 8 (番号 4 ~ 8) の Yb 混晶ガリウムガーネット単結晶の作製条件を示す。

(表 2)

番号	化合物組成	出発原料	融点, 作製雰囲気, 坩堝材	最適Yb量
4	{Y <sub>3-x</sub> Yb <sub>x</sub> }Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> x=0.15 (5%) 0.30 (10%) 0.45 (15%) 0.60 (20%) 0.90 (30%)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4N) Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4N) β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4N)	1750°C Ar+0.2%O <sub>2</sub> flow Ir坩堝	{Y <sub>2.55</sub> Yb <sub>0.45</sub> }Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> Yb=15%
5	{Gd <sub>3-x</sub> Yb <sub>x</sub> }Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> x=0.15 (5%) 0.30 (10%) 0.45 (15%) 0.60 (20%) 0.90 (30%)	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4N) Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4N) β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4N)	1780°C Ar+0.2%O <sub>2</sub> flow Ir坩堝	{Gd <sub>2.55</sub> Yb <sub>0.45</sub> }Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> Yb=15%
6	{Lu <sub>3-x</sub> Yb <sub>x</sub> }Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> x=0.15 (5%) 0.30 (10%) 0.45 (15%) 0.60 (20%) 0.90 (30%)	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4N) Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4N) β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4N)	1800°C Ar+0.2%O <sub>2</sub> flow Ir坩堝	{Lu <sub>2.55</sub> Yb <sub>0.45</sub> }Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> Yb=15%
7	{La <sub>3</sub> } [Lu <sub>2-x</sub> Yb <sub>x</sub> ] (Ga <sub>3</sub> )O <sub>12</sub> x=0.10 (5%) 0.20 (10%) 0.30 (15%) 0.40 (20%) 0.60 (30%)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4N) Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4N) Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4N) β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4N)	1800°C Ar+0.2%O <sub>2</sub> flow Ir坩堝	{La <sub>3</sub> } [Lu <sub>1.7</sub> Yb <sub>0.3</sub> ] (Ga <sub>3</sub> )O <sub>12</sub> Yb=15%
8	{Gd <sub>3</sub> } [Lu <sub>2-x</sub> Yb <sub>x</sub> ] (Ga <sub>3</sub> )O <sub>12</sub> x=0.10 (5%) 0.20 (10%) 0.30 (15%) 0.40 (20%) 0.60 (30%)	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4N) Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4N) Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4N) β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4N)	1780°C Ar+0.2%O <sub>2</sub> flow Ir坩堝	{Gd <sub>3</sub> } [Lu <sub>1.7</sub> Yb <sub>0.3</sub> ] (Ga <sub>3</sub> )O <sub>12</sub> Yb=15%

## 1 実施例 9 ~ 11

表 3 に、実施例 9 ~ 11 (番号 9 ~ 11) の Yb 混晶ボレート単結晶の作製条件を示す。

(表 3)

番号	化合物組成	出発原料	融点, 作製雰囲気, 坩堝材	最適Yb量
9	$\text{Li}_6(\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x)(\text{BO}_3)_3$ $x=0.05 \text{ (5\%)}$ $0.10 \text{ (10\%)}$ $0.15 \text{ (15\%)}$ $0.20 \text{ (20\%)}$ $0.30 \text{ (30\%)}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (4N) $\text{Y}_2\text{O}_3$ (4N) $\text{Yb}_2\text{O}_3$ (4N) $\text{B}_2\text{O}_3$ (4N)	$1780^\circ\text{C}$ $80\% \text{N}_2 + 20\% \text{O}_2$ flow Pt 坩堝	$\text{Li}_6(\text{Y}_{0.85}\text{Yb}_{0.15})(\text{BO}_3)_3$ Yb=15%
10	$\text{Li}_6(\text{Gd}_{1-x}\text{Yb}_x)(\text{BO}_3)_3$ $x=0.05 \text{ (5\%)}$ $0.10 \text{ (10\%)}$ $0.15 \text{ (15\%)}$ $0.20 \text{ (20\%)}$ $0.30 \text{ (30\%)}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (4N) $\text{Gd}_2\text{O}_3$ (4N) $\text{Yb}_2\text{O}_3$ (4N) $\text{B}_2\text{O}_3$ (4N)	$1780^\circ\text{C}$ $80\% \text{N}_2 + 20\% \text{O}_2$ flow Pt 坩堝	$\text{Li}_6(\text{Gd}_{0.85}\text{Yb}_{0.15})(\text{BO}_3)_3$ Yb=15%
11	$\text{Li}_6(\text{Lu}_{1-x}\text{Yb}_x)(\text{BO}_3)_3$ $x=0.05 \text{ (5\%)}$ $0.10 \text{ (10\%)}$ $0.15 \text{ (15\%)}$ $0.20 \text{ (20\%)}$ $0.30 \text{ (30\%)}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (4N) $\text{Lu}_2\text{O}_3$ (4N) $\text{Yb}_2\text{O}_3$ (4N) $\text{B}_2\text{O}_3$ (4N)	$1780^\circ\text{C}$ $80\% \text{N}_2 + 20\% \text{O}_2$ flow Pt 坩堝	$\text{Li}_6(\text{Lu}_{0.85}\text{Yb}_{0.15})(\text{BO}_3)_3$ Yb=15%

第 5 図に、実施例 9 の  $\text{Li}_6(\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x)(\text{BO}_3)_3$  (Yb = 15 at %) の単結晶の写真を示す。第 6 図に、その X 線励起に対する発光スペクトルを示す。第 5 図から蛍光寿命が 30 ns 程度であることが分かる。これは、Ce を用いた GSO、LSO (10 ~ 80 ns) とほぼ同程度の短さである。この蛍光寿命の短さも PET における分解能の向上に寄与する。

## 1 請 求 の 範 囲

1 .  $R_3A_{15}O_{12}$ 、 $R_3Ga_5O_{12}$ 、または $Li_6R(BO_3)_3$ の組成( $R$ は、 $Yb$ と $Y$ 、 $Gd$ 、 $Lu$ のいずれかとの混合物)で表され、近接の陰イオン(酸素イオン)とCTSと呼ばれる光学的に活性な状態を形成する元素として $Yb$ を含有する $Yb$ 混晶酸化物単結晶からなるシンチレータ用発光材料。

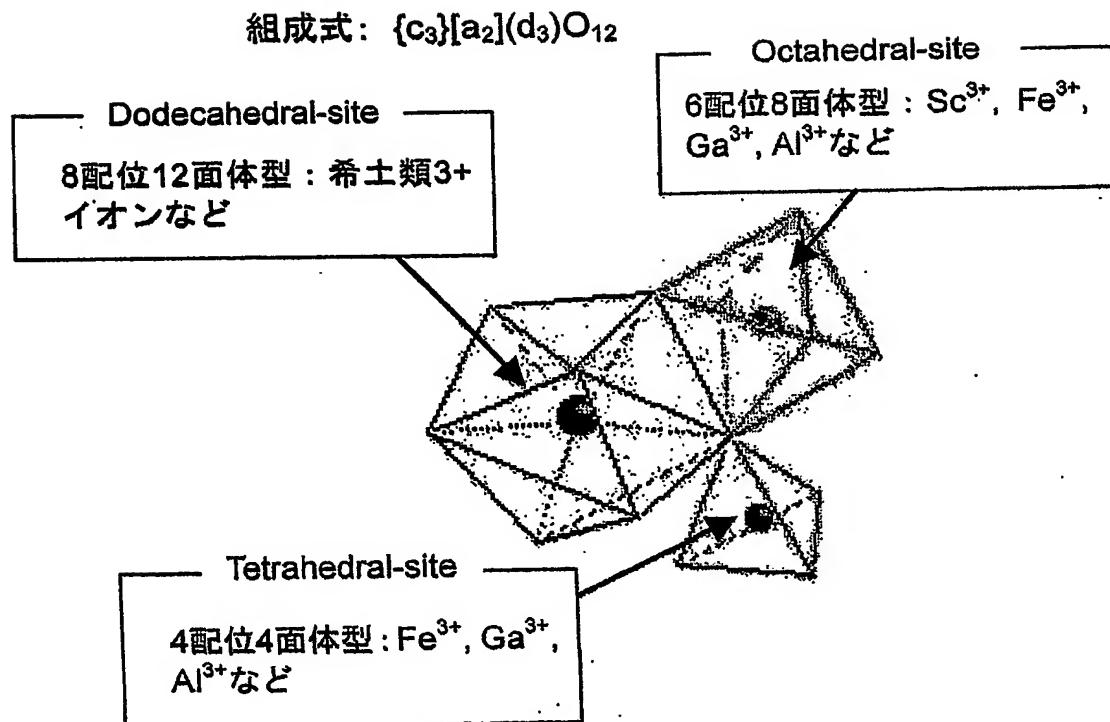
5 2 .  $Li_3R_2Ga_3O_{12}$ または $Gd_3R_2Ga_3O_{12}$ の組成( $R$ は、 $Yb$ と $Y$ 、 $Gd$ 、 $Lu$ のいずれかとの混合物)で表され、近接の陰イオン(酸素イオン)とCTSと呼ばれる光学的に活性な状態を形成する元素として $Yb$ を含有する $Yb$ 混晶酸化物単結晶からなるシンチレータ用発光材料。

10 3 . 前記Rにおける $Y$ 、 $Gd$ 、 $Lu$ のいずれかと $Yb$ とのモル比が下記の式に示す条件を満たすことを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の発光材料。

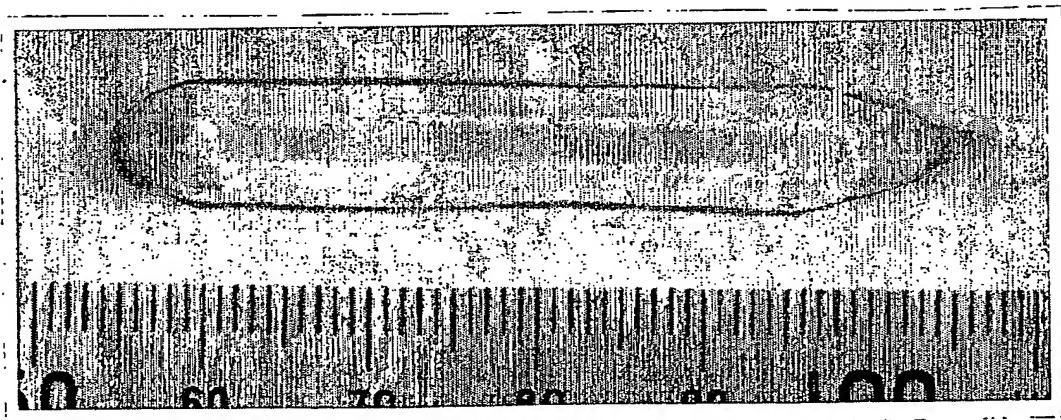
15 1 .  $0.4x + 1.02y \leq 1.03$ 、 $x + y = 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$  (ただし、 $x$  :  $Yb$ のモル比、 $y$  :  $Y$ 、 $Gd$ 、 $Lu$ のいずれかのモル比)

1/3

第1図



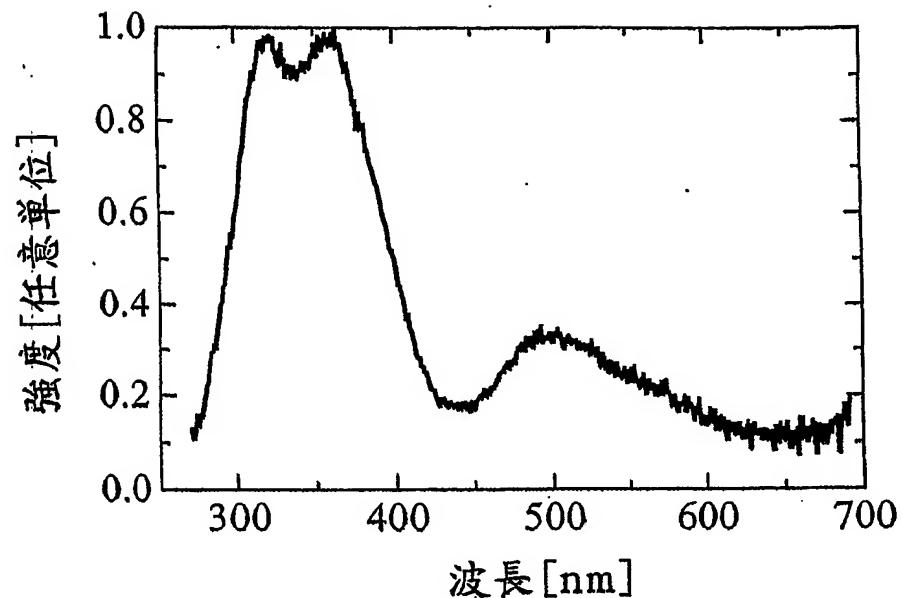
第2図



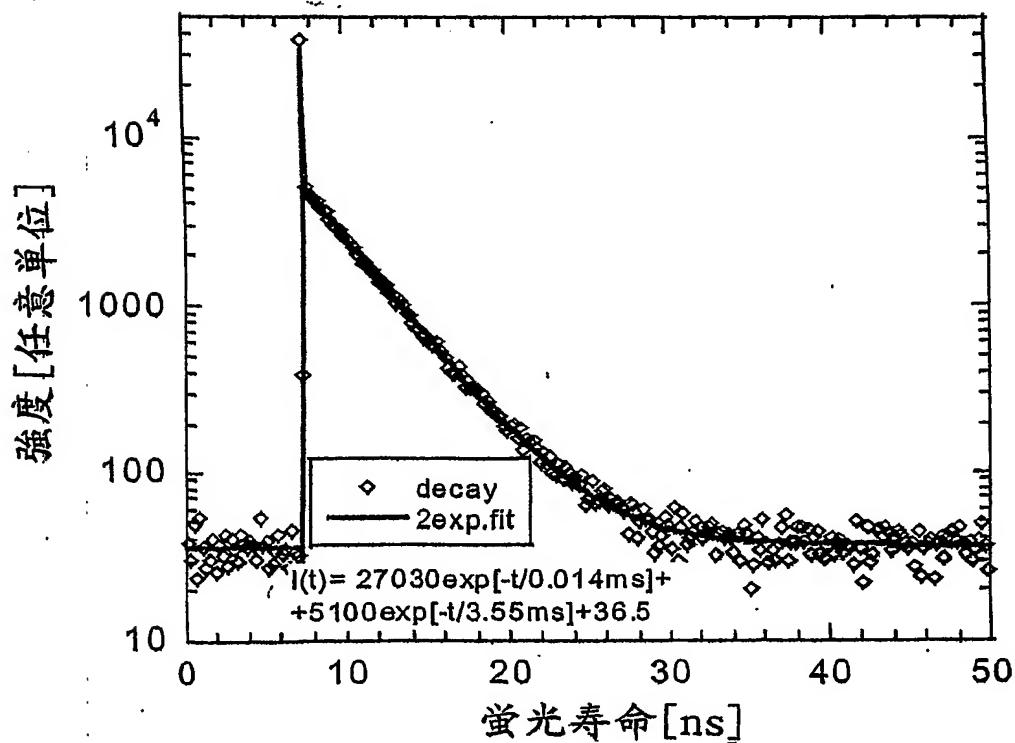
BEST AVAILABLE COPY

2/3

第3図



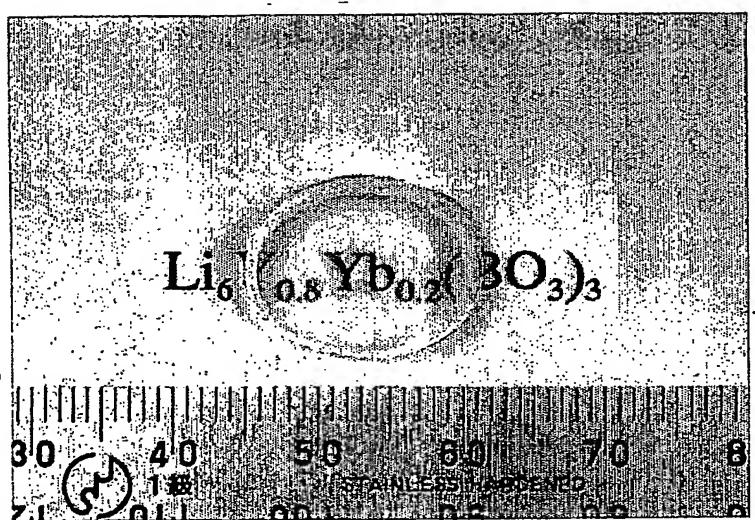
第4図



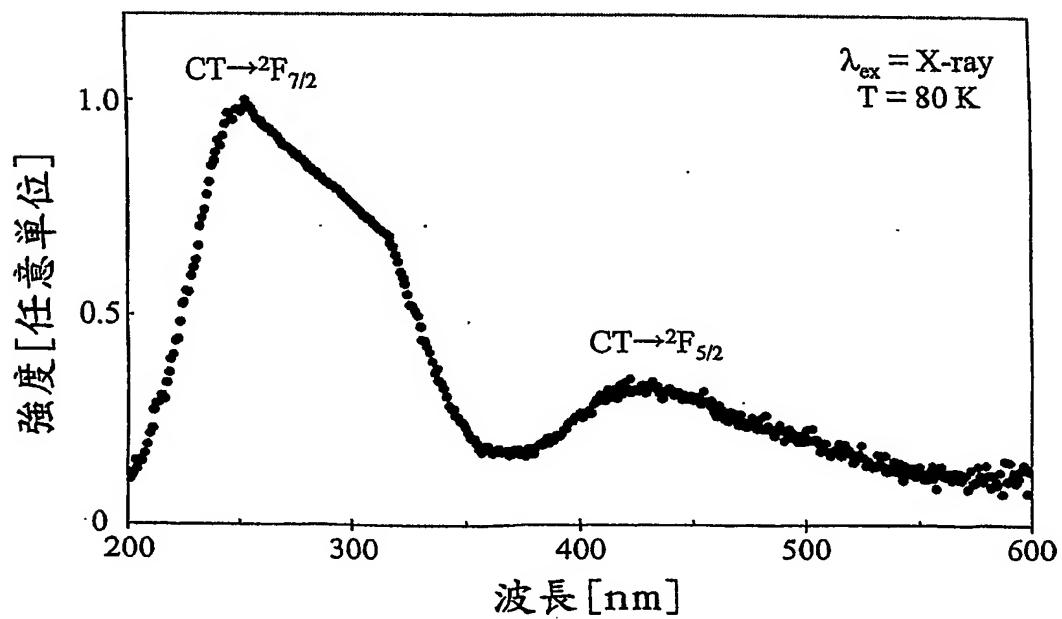
BEST AVAILABLE COPY

3/3

第5図



第6図



BEST AVAILABLE COPY

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03665

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C30B29/28, C09K11/80, C09K11/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C30B1/00-35/00, C09K11/80, C09K11/78Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAS ONLINE, WPI, JSTPlus (JOIS)**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	N. GUERASSIMOVA et al., X-ray excited charge transfer luminescence of ytterbium-containing aluminium garnets., Chemical Physics Letters, 11 May, 2001 (11.05.01), No.339, pages 197 to 202, page 197, left column, line 1 to page 198, left column, line 36; page 198, right column, line 15 to page 201, left column, line 17	1-3
Y	US 5866092 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.), 02 February, 1999 (02.02.99), Claims 1 to 3 & JP 9-328396 A	1-3

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 April, 2003 (22.04.03)Date of mailing of the international search report  
06 May, 2003 (06.05.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03665

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	J.P. CHAMINADE et al., Crystal Growth and Optical Properties of New Neutron Detectors Ce <sup>3+</sup> :Li <sub>6</sub> R(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (R=Gd, Y). IEEE Transactions on Nuclear Science, August 2001, Vol.48, No.4, pages 1158 to 1161, page 1159, left column, line 22 to page 1160, left column, line 30; page 1160, right column, line 30 to page 1161, right column, line 2	1,3
A	Akira YOSHIKAWA et al., {Y <sub>3-x</sub> , Yb <sub>x</sub> } [Ga] <sub>2</sub> (Ga) <sub>3</sub> O <sub>12</sub> and {Lu <sub>2</sub> Yb <sub>1</sub> } [Al] <sub>2</sub> (Al) <sub>3</sub> O <sub>12</sub> single crystals for scintillator application grown by the modified micro-pulling-down method. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A, 21 June, 2002 (21.06.02), Vol.486, Nos. 1 to 2, pages 79 to 82	1-3
A	US 5057692 A (GENERAL ELECTRIC CO.), 15 October, 1991 (15.10.91), & JP 4-289483 A & EP 471926 A2	1-3

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))  
Int. C1.7 C30B29/28, C09K11/80, C09K11/78

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))  
Int. C1.7 C30B1/00-35/00, C09K11/80, C09K11/78

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)  
CAS ONLINE, WPI, JSTPlus(JOIS)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	N. GUERASSIMOVA et al., X-ray excited charge transfer luminescence of ytterbium-containing aluminium garnets. Chemical Physics Letters, 11 May 2001, No. 339, pp. 197-202 第197頁左欄第1行-第198頁左欄第36行, 第198頁右欄第15行-第201頁左欄第17行	1-3
Y	US 5866092 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY INC.) 1999. 02. 02 請求項1-3 & JP 9-328396 A	1-3

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

22. 04. 03

## 国際調査報告の発送日

06.05.03

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

横山 敏志



4G 2927

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C(続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J. P. CHAMINADE et al., Crystal Growth and Optical Properties of New Neutron Detectors Ce <sup>3+</sup> : Li <sub>6</sub> R(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (R=Gd, Y). IEEE Transactions on Nuclear Science, August 2001, Vol. 48, No. 4, pp. 1158-1161 第1159頁左欄第22行-第1160頁左欄第30行, 第1160頁右欄第30行-第1161頁右欄第2行	1, 3
A	Akira YOSHIKAWA et al., {Y <sub>3-x</sub> , Yb <sub>x</sub> } [Ga] <sub>2</sub> (Ga) <sub>3</sub> O <sub>12</sub> and {Lu <sub>2</sub> Yb <sub>1</sub> } [Al] <sub>2</sub> (Al) <sub>3</sub> O <sub>12</sub> single crystals for scintillator application grown by the modified micro-pulling-down method. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A, 21 June 2002, Vol. 486, Nos. 1-2, pp. 79-82	1-3
A	US 5057692 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 1991. 10. 15 & JP 4-289483 A & EP 471926 A2	1-3